

Traitement Des Phosphates Naturels De Tahoua (Niger) Par Quelques Acides Conventionnels

Ousmane Mahamane Sani, (PhD)

Laboratoire Matériaux-Eau-Environnement (LAMEE), Faculté des Sciences et Technique, Université Abdou Moumouni de Niamey, Niger
Faculté des Sciences et Technique, Université d'Agadez, Niger

Zanguina Adamou, (M.C)

Natatou Ibrahim, (Pr)

Laboratoire Matériaux-Eau-Environnement (LAMEE), Faculté des Sciences et Technique, Université Abdou Moumouni de Niamey, Niger

doi: 10.19044/esj.2017.v13n24p176 [URL:http://dx.doi.org/10.19044/esj.2017.v13n24p176](http://dx.doi.org/10.19044/esj.2017.v13n24p176)

Abstract

Within the framework of upgrading natural phosphate of Tahoua, a study was carried out on the dissolution of ore by inorganic acid (sulfuric acid, nitric acid) and organic acid (citric acid) solutions according to pH and attack time. The obtained results show a sudden drop of dissolution rate at pH above 2 and a dissolution almost zero beyond pH 4. The kinetic study shows fast dissolution of ore one hour after the attack. However, this dissolution is slow beyond one hour with few dissolved phosphorus during a relatively high period of time. Furthermore, the sulfuric acid solutions dissolve the ore better than those of citric and nitric acid: 41.07%; 37.03% and 35.64% of dissolved phosphorus respectively for sulfuric, citric and nitric acid solutions at the concentration of 1mol/L.

Keywords: Citric acid, dissolution, natural phosphate, nitric acid, sulfuric acid

Résumé

Dans le cadre de la valorisation des phosphates naturels de Tahoua, il a été entrepris une étude de la dissolution du minerai par les solutions d'acides minéraux (acide sulfurique et acide nitrique) et organique (acide citrique) en fonction du pH et du temps d'attaque. Les résultats obtenus montrent une chute brutale du taux de dissolution au pH supérieur à 2 et une dissolution quasi nulle du minerai au-delà de pH égal à 4. L'étude cinétique montre que la dissolution du minerai est rapide au bout d'une heure d'attaque. Cependant elle est lente au-delà d'une heure avec très peu de

phosphore dissous pendant un temps relativement élevé. Par ailleurs les solutions d'acide sulfurique dissolvent mieux le minerai devant celles d'acides citrique et nitrique : 41,07% ; 37,03% et 35,64% du phosphore dissous respectivement pour l'acide sulfurique, citrique et nitrique à la concentration de 1 mol/L.

Mots clés: acide citrique, acide nitrique, acide sulfurique, dissolution, phosphates naturels

Introduction

La dissolution des phosphates naturels est la propriété donnant le plus d'information sur leur efficacité agronomique car elle conditionne la mise à disposition des ions ortho-phosphates aux plantes. C'est pourquoi de nombreuses recherches sur la dissolution des phosphates calciques naturels ou de synthèse ont été effectuées (Eremia-Georgescu, 2004 ; Lukas, 2008 ; Adel, 2012). Le phosphate naturel de Tahoua a fait l'objet d'un certain nombre de travaux notamment dans la recherche des voies pour son application effective dans le domaine de l'agriculture (Moustapha, 2003 ; André, 1998 ; Natatou, 2004). Du point de vue agronomique, il faut signaler que son application directe comme engrais s'est avérée peu concluante notamment à cause de son caractère pulvérulent (Zanguina, 2011). Toutefois, certaines propriétés comme la forte teneur en pentoxyde de phosphore, la faible présence de métaux lourds peuvent faire du phosphate de Tahoua un produit de grande valeur agronomique.

Dans le cadre de la recherche sur la transformation du phosphate apatitique du Niger pour rendre son phosphore bio-disponible pour les plantes, une étude de la dissolution du minerai par les acides minéraux (acide sulfurique et nitrique) et par l'acide citrique est réalisée dans ce travail. L'acide citrique étant un triacide organique utilisé pour tester la solubilité des phosphates naturels (FAO, 2004) et les acides sulfurique et nitrique étant des acides de référence pour la fabrication des intrants phosphatés. L'objectif visé est de permettre de mieux comprendre la réactivité de la roche phosphatée et de suggérer ainsi des voies possibles d'application notamment celle de la fabrication des engrais phosphatés hydrosolubles.

Matériels et méthodes

Matériels

Le minerai de phosphate

Le minerai de phosphate utilisé au cours de cette étude est celui de Tahoua au Niger dont le gisement a été identifié dans les années 80 par l'Office National de Recherche Minière du Niger (Natatou, 2005). Les échantillons de laboratoire ont été prélevés sur le minerai brut après un

broyage et un tamisage fin séparant la matière phosphatée des impuretés constituées en majorité de l'argile et de la gangue siliceuse. L'analyse chimique effectuée au moyen d'un spectromètre Varian liberty 220 ICP/AES a permis d'établir la composition chimique du produit (Natatou, 2005). Les résultats obtenus (Tableau 1) révèlent la présence de calcium, de la silice, des oxydes de métaux et des très faibles teneurs en métaux lourds comme le plomb et le cadmium. La caractérisation physico-chimique du produit a permis de montrer qu'il s'agit d'un phosphate apatitique sédimentaire de type nodulaire (Natatou, 2005).

Les solutions chimiques utilisées

Les solutions chimiques utilisées au cours de ce travail sont d'origine commerciale. Leurs caractéristiques sont données au Tableau 2.

Appareillage

Un spectrophotomètre d'absorption moléculaire pour le dosage d'anhydride phosphorique dissous et une balance analytique pour la mesure des masses sont utilisés au cours de ce travail. Leurs caractéristiques sont indiquées au Tableau 3.

Tableau 1 : Composition chimique des phosphates naturels de Tahoua (Natatou, 2005)

Eléments majeurs	%	Eléments traces	%
CaO	43,12	Ti	0,050
P ₂ O ₅	31,24	Nd	0,043
Fe ₂ O ₃	8,68	Sr	0,043
Al ₂ O ₃	1,84	Zn	0,014
Na ₂ O	0,26	As	0,007
K ₂ O	0,12	Ni	0,006
Y ₂ O ₃	0,16	U	0,003
MgO	0,20	Ba	0,002
MnO	0,10	Cr	0,002
Si ₂ O	8,00	Pb	0,008
		Cu	0,005
		Cd	0,003

Tableau 2 : Caractéristiques des produits utilisés

Produits	Masse molaire (g/mol)	Densité	Pureté	Origine
Acide sulfurique	98	1,84	98%	Normapur
Acide nitrique	63,01	1,33	52,5	Normapur
Acide citrique	192,124	1,66	99%	Normapur
Tartrate double d'antimoine et de potassium	333,93	-	99%	Acros Organics
Molybdate d'ammonium [(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O]	1235,86	-	99%	Acros Organics
Acide ascorbique	176,13	-	99,7%	Normapur
Phosphate monopotassique	136,1	-	99%	Sigma-Aldrich

Tableau 3 : Caractéristiques des appareils utilisés

Appareils	Modèle	Producteur	Pays d'origine
Balance	Precisa 205 A	SWISS Quality	Switzerland
Spectrophotomètre	Model 4101	Zuzi Spectrophotometer	Espagne

Méthodes

Attaque des phosphates par les différentes solutions acides

Une masse de 0,1 g (granulométrie $< 125\mu\text{m}$) du minerai pesée à l'aide d'une balance de précision est introduite dans des béchers de 200 mL préalablement rincés à l'eau déminéralisée. Ensuite 100 mL de la solution acide ont été ajoutés à chaque échantillon puis le mélange est agité à 500 tours·min⁻¹ pendant des temps d'attaques différents. A la fin de l'agitation, le mélange est filtré en vue d'un dosage du taux d'anhydride phosphorique (P₂O₅) dissous.

Préparation de la solution complexante

La complexation des ions phosphates dissous au cours de l'attaque a été réalisée à l'aide d'une solution complexante. La méthode utilisée pour la préparation de cette solution est celle de Dabin modifiée [11]. Ainsi une masse de 1,056 g d'acide ascorbique est dissoute dans 200 mL de réactif préparé à partir d'un mélange contenant 12 g de molybdate d'ammonium, 0,2908 g de tartrate d'antimoine et de potassium dissous dans 1 L d'eau déminéralisée et 1 L d'acide sulfurique 1N. Ce réactif se prépare à chaque usage.

Détermination du taux du phosphore dissous

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdate qui réduit par l'acide ascorbique et développe une coloration bleue, susceptible d'un dosage colorimétrique. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité du phosphore dissous dans le milieu réactionnel et est accélérée par le tartrate double d'antimoine et de potassium. Ainsi, on introduit dans une fiole jaugée de 50 mL, 5 mL du filtrat, 8 mL de la solution complexante puis on fait le volume avec de l'eau déminéralisée. Au bout de 10 minutes, le dosage s'effectue à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption moléculaire (de marque Zuzi 4101) à la longueur d'onde de 860 nm selon le protocole de Dabin modifié (Mathieu, 2003). Pour une meilleure comparaison des résultats, les solutions étalons ainsi que les solutions des échantillons ont été étudiés dans les mêmes conditions.

Résultats et discussion

Dissolution du minerai par les solutions d'acide nitrique

Tout d'abord l'étude de la dissolution du minerai par les solutions d'acide nitrique a été réalisée à pH variables. Les résultats de cette étude sont indiqués dans la figure 1. On remarque que lorsque le pH est inférieur à 2, la dissolution est importante avec plus de 35 % de phosphore dissous pour un temps de dissolution de 7 heures. Entre pH 2 et 4 le taux du phosphore dissous chute brutalement avec un point d'inflexion et un palier horizontal au-delà de pH égal à 4. Ce palier correspond à une dissolution presque nulle du minerai. Ces résultats corroborent ceux obtenus lors de la dissolution des phosphates naturels de Hahotoé au Togo par les solutions d'acide chlorhydrique (Moursalou K, Zanguina A, 2010).

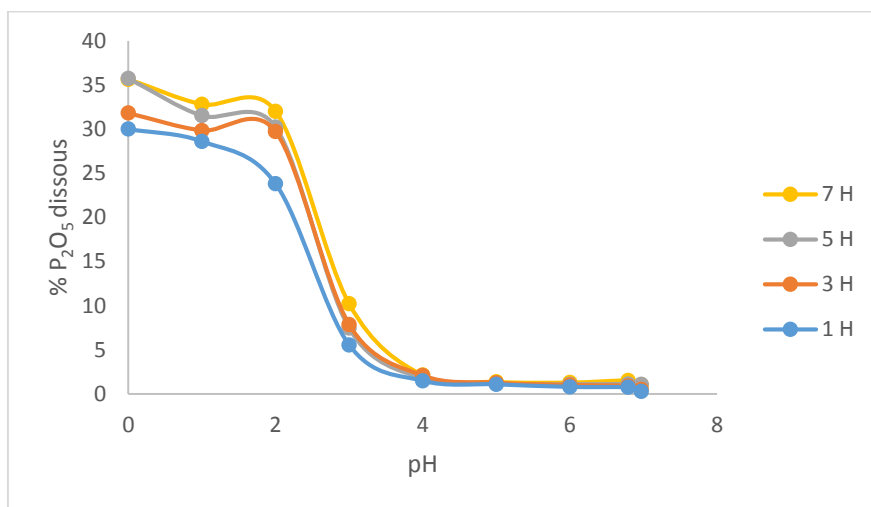


Figure 1 : Taux de phosphore dissous par les solutions d'acide nitrique en fonction du pH

Dissolution du minerai par les solutions d'acide citrique

Nous avons également mené l'étude de la dissolution du minerai à pH variables dans les solutions d'acide citrique. La courbe de dissolution (Figure 2) présente la même allure que celle obtenue lors de l'attaque du minerai par les solutions d'acide nitrique. Le taux de phosphore dissous atteint 37 % au pH inférieur à 2 pour un temps de dissolution de 7 heures. Ce taux diminue très rapidement et présente un palier horizontal au-delà de pH 4. De plus les courbes de dissolution obtenues ont une allure identique pour toutes les durées d'attaque.

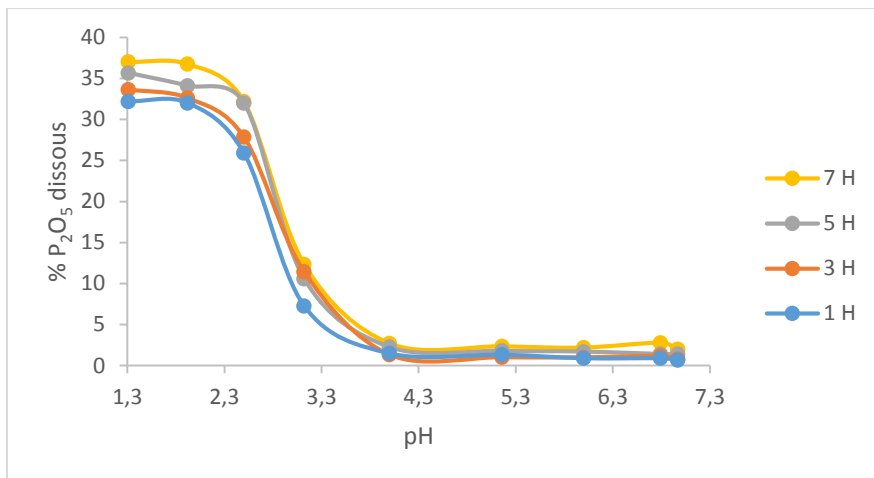


Figure 2 : Taux de phosphore dissous par les solutions d'acide citrique en fonction du pH

Les résultats ci-dessus montrent des comportements identiques des deux acides de référence. La dissolution du minerai est importante en milieu fortement acide dans l'acide minéral (HNO_3) mais aussi dans l'acide organique (acide citrique). Elle est quasi nulle en milieu faiblement acide. Le pouvoir de solubilisation des phosphates dans les acides minéraux est associé à une consommation des protons H^+ dans le milieu réactionnel (Moursalou, 2010). Ce phénomène explique la dissolution du minerai dans les solutions d'acide nitrique au pH faible. Ce pendant pour les solutions d'acide citrique, il faut ajouter en plus de l'influence des protons H^+ , le pouvoir chélateur des cations métalliques (ions calcium et fer) par les groupements carboxyliques et hydroxyle. En effet, il a été signalé que la dissolution des phosphates par les acides organiques est due en grande partie au pouvoir complexant des ions métalliques de l'apatite par les groupements carboxyliques et hydroxyles contenus dans ces acides (Agbegnigan, 2013).

Dissolution du minerai par les solutions d'acide sulfurique

La dissolution du minerai de phosphate naturel par les solutions d'acide sulfurique a été effectuée à pH inférieur à 4 en raison de la dissolution du minerai en milieu fortement acide. Les résultats obtenus sont indiqués dans la figure 3. On remarque que le taux de phosphore dissous est important avec une valeur de 41 % au pH inférieur à 2 au bout de 7 heures. Comme dans les autres acides (acide nitrique et citrique étudié ci-dessus) ce taux de dissolution chute au-delà de pH égal à 2 pour atteindre environ 20 % au tour de pH égal à 3. En outre, on constate que ce taux augmente avec le temps de dissolution. Ce qui pourrait être due au fait que l'agitation augmente la surface de contact entre la solution acide et le minerai.

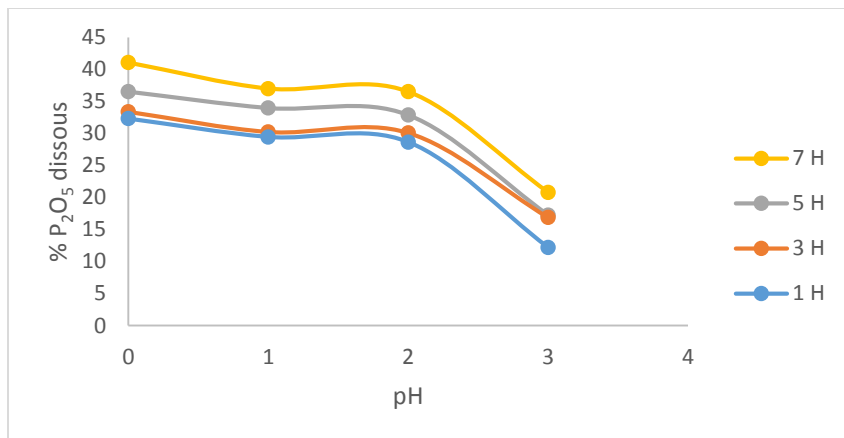


Figure 3 : Taux de phosphore dissous par les solutions d'acide sulfurique en fonction de temps

Etude comparative de la dissolution du minerai par les acides sulfurique, nitrique et citrique

Etude comparative de la cinétique de dissolution du minerai

L'étude comparative de la cinétique de dissolution du minerai par les acides sulfurique, nitrique et citrique en fonction de la durée d'attaque a été effectuée. Les courbes de dissolution obtenues ont la même allure (Figure 4). On constate que ces courbes présentent une partie raide correspondant à la dissolution rapide du minerai au bout d'une heure d'attaque. Dans cette zone, le taux de phosphore dissous augmente brusquement. Au-delà d'une heure on observe un palier quasi horizontal correspondant à une dissolution lente du minerai. Dans cette zone, très peu de phosphore sont dissous pendant un temps relativement élevé.

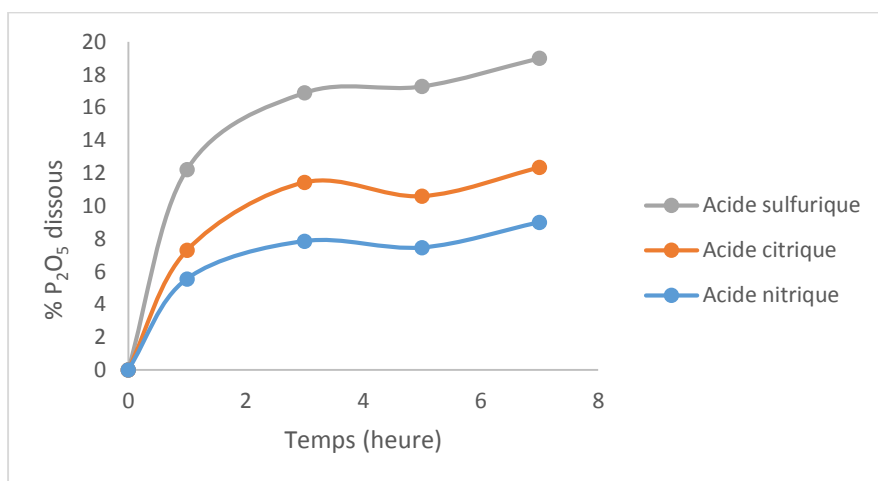


Figure 4 : Comparaison des taux de phosphore dissous par les acides sulfurique, nitrique et citrique à 0,001 mol/L.

La première partie des courbes où la dissolution est rapide peut être attribuée à l'efficacité à court terme des phosphates naturels étudiés et la deuxième partie où la dissolution est lente correspond à l'efficacité à long terme. Des résultats semblables ont été obtenus lors de l'étude de la cinétique de dissolution d'une série des phosphates naturels d'Afrique de l'Ouest (Télemsi au Mali, Kodjari au Burkina Faso et Hahotoé au Togo) dans des solutions d'acide citrique à 2 %, d'acide formique à 2 % et de citrate d'ammonium (Truong, 1978).

En outre, on constate que quelle que soit la durée d'attaque, l'acide sulfurique dissout mieux le minerai devant l'acide citrique et l'acide nitrique.

Etude comparative de la dissolution du minerai en fonction de la concentration en acide

Nous avons également réalisé l'étude comparative de la dissolution du minerai en fonction de la concentration des solutions d'acide sulfurique, nitrique et citrique. Les résultats obtenus (Figure 5) montrent que le taux de phosphore dissous augmente lorsqu'on augmente la concentration quelle que soit la solution d'attaque. De plus, l'acide sulfurique dissout mieux le minerai devant l'acide citrique et l'acide nitrique quelle que soit la concentration de la solution d'attaque. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'acide sulfurique étant un diacide, libèrent mieux les protons H^+ qui interagissent avec les ions phosphates et augmentent en conséquence la dissolution du minerai.

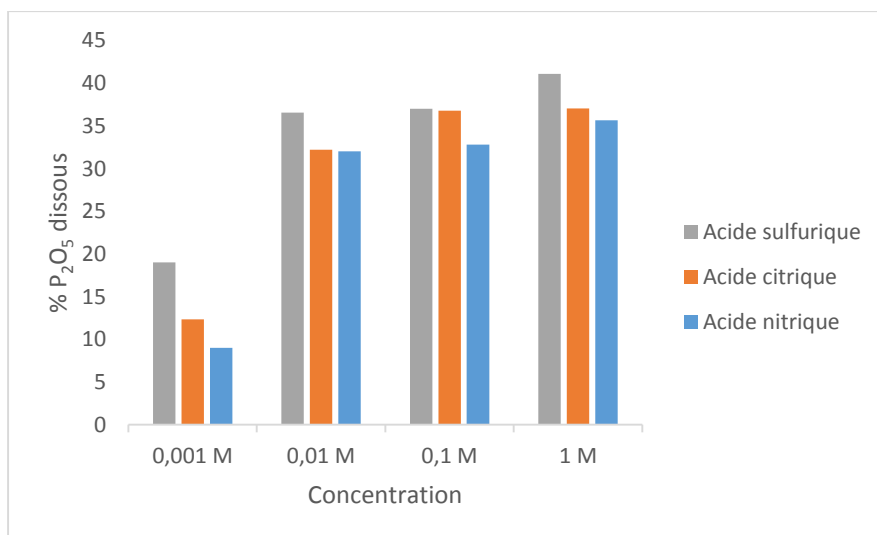


Figure 5 : Comparaison des taux de phosphore dissous par les acides sulfurique, nitrique et citrique pendant 7 heures.

Le taux maximal de dissolution atteint 41,07 % ; 37,03 % et 35,64 % respectivement dans les solutions d'acide sulfurique, citrique et nitrique à la concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il ressort de ces résultats que le pourcentage de phosphore dissous est resté inférieur à 42 % quelle que soit la concentration de la solution d'attaque utilisée dans cette étude. Cela montre que la dissolution de l'échantillon du phosphate n'est pas totale confirmant ainsi la difficulté de dissoudre complètement certains phosphates naturels [12]. Ce phénomène peut être expliqué par la présence dans le minerai des impuretés comme la silice en quantité non négligeable qui ne favorise pas la dissolution du minerai.

Conclusion

La dissolution du minerai de phosphates naturels par les solutions d'acides sulfurique, nitrique et citrique a été réalisée. La détermination du taux de phosphore dissous par les différentes solutions d'attaques a été effectuée par le dosage du taux d'anhydride phosphorique (P_2O_5) dans les filtrats. L'effet du pH et du temps d'attaque sur la dissolution du minerai ont été mis en évidence. Les résultats de cette étude montrent une solubilité moyenne du minerai dans les solutions fortement acides notamment dans l'acide sulfurique. En milieu faiblement acide, la solubilité est quasi nulle quel que soit le temps d'attaque. L'attaque du minerai de phosphates naturels de Tahoua par les solutions de ces acides minéraux et organique à pH faible peut ouvrir des voies intéressantes pour l'élaboration des intrants phosphatés hydrosolubles afin de valoriser le produit.

References:

1. Adel, S. H., Shurooq, T. R., Haider, A. A. (2012). Phosphate Rock Treatment with Hydrochloric Acid for Increasing P_2O_5 Content. Engineering and Technology Journal, 30 : 67-76.
2. Agbegnigan, K., Moursalou, K., Tchegueni, S., Koledzi, K. E., Zonvide, E., Dihéénane, D. B., Tchangbedji, G., Mohamed, H. (2013). Étude de la compétitivité de complexation des métaux issus des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé par les substances humiques. Afrique Science, 09 : 23-33.
3. André, B., Saidou, K., Elias, A. (1998). Fertilité des sols et environnement. Cahier d'études et de recherches francophones/Agriculture, 7 : 365.
4. Eremia-Georgescu, G. (2004). Ajout d'une charge minérale et création d'une porosité dans les ciments apatitiques à usage biologique. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.

5. Lukas, B., Dana, R., Ales, H. (2008). Kinetics of dissolution of calcium phosphate (Ca-P) bioceramics. Processing and Application of Ceramics, 2 : 57-62.
6. FAO. (2004). *Caractérisation et essais de solubilité des phosphates naturels*. Rome : Edition de F Zapata et R.N Roy.
7. Mathieu, C., Piettain, F. (2003). *Analyse chimique des sols : méthodes choisies*. Paris : Edition Lavoisier/Tec & Doc.
8. Moursalou, K. (2010). Extraction, caractérisation, réactivité chimique des substances humiques naturelles avec les phosphates de Hahotoé-Kpogamé et leurs propriétés photodégradante. Thèse de doctorat. Université de Lomé.
9. Moursalou, K., Zanguina, A., Tchangbedji, G., Mohamed, E.M., Natatou, I., Mohamed, H., Mohamed, S. (2010). Etude de la dissolution des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé (Togo) par les acides humiques naturels. Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie, 030 : 41-47.
10. Moustapha, A., Mahaman, L., Zeinabou, H., Attikou, A., Daouda, S. (2003). Lutte contre la désertification au sahel. Rapport d'activités 2001-2002, Projet Régional AIEA, CT RAF/05/48, Niamey, Niger.
11. Natatou, I., Almou, M., Zanguina, A., Ikhiri, K., Boss, A., Bougard, M. (2004). Etude physico-chimique du phosphate marchand de Tahoua (Niger). Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie, 018 : 137-148.
12. Natatou, I., Zanguina, A., Ikhiri, K., Boos, A., Guille, J., Rastegar, F., Burgard, M. (2005). Caractérisation physico-chimique du phosphate naturel de Tahoua (Niger). Annales de Chimie-Sciences des Matériaux, 30 : 67-76.
13. Truong, B., Pichot, J., Beunard, P. (1978). Caractérisation et comparaison des phosphates naturels tricalciques d'Afrique de l'Ouest en vue de leur utilisation directe en agriculture. Agronomia Tropical, 33 : 136-145.
14. Zanguina, A. (2011). Contribution à la caractérisation physico-chimique et à la mise en valeur agronomique du phosphate naturel de Tahoua (Niger) : essais de fabrication de phopho-compostage. Thèse de doctorat, Université de Niamey.